

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-086875

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/70
H01M 4/02
H01M 4/66
H01M 10/40

(21)Application number : 09-245757

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 10.09.1997

(72)Inventor : KAZUHARA MANABU
HIRATSUKA KAZUYA
IKEDA KATSUHARU
KAMIYA HIROKI
TAMURA MASAYUKI

(54) POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stable current collector having a good holding property of an electrolyte and superior in charge/discharge cycle durability by forming the current collector with an aluminum foil roughened at least on one face, and providing a roughened layer with the thickness in a specific range and an unroughened portion with the thickness in a specific range on one face of the aluminum foil.

SOLUTION: An aluminum foil is roughened at least on one face, and this face is constituted of a roughened layer on a surface with a thickness of 0.5~5 μm and an unroughened portion with the thickness of 8~30 μm . When a layer containing a positive electrode active material is provided only on one face of the aluminum current collector foil, the roughened layer may be provided only on one face of the aluminum foil serving as a junction between the positive electrode active material layer and the aluminum foil. However, when the roughened layer is continuously provided on the aluminum foil at a high speed and at a low cost, the roughened layer may be provided on both faces of the aluminum foil, thereby a binder can be stuck firmly to the current collector.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

1920
1921
1922
1923
1924
1925
1926
1927
1928
1929
1930
1931
1932
1933
1934
1935
1936
1937
1938
1939
1940
1941
1942
1943
1944
1945
1946
1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025
2026
2027
2028
2029
2030
2031
2032
2033
2034
2035
2036
2037
2038
2039
2040
2041
2042
2043
2044
2045
2046
2047
2048
2049
2050
2051
2052
2053
2054
2055
2056
2057
2058
2059
2060
2061
2062
2063
2064
2065
2066
2067
2068
2069
2070
2071
2072
2073
2074
2075
2076
2077
2078
2079
2080
2081
2082
2083
2084
2085
2086
2087
2088
2089
2090
2091
2092
2093
2094
2095
2096
2097
2098
2099
20100

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-86875

(43)公開日 平成11年(1999)3月30日

(51)Int.Cl.^{*}
H 0 1 M 4/70
4/02
4/66
10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 4/70
4/02
4/66
10/40

Z
C
A
B

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全8頁)

(21)出願番号 特願平9-245757

(22)出願日 平成9年(1997)9月10日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 数原 学
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 平塚 和也
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 池田 克治
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系二次電池用正極体

(57)【要約】

【課題】 内部抵抗が小さく大電流での充放電が可能な非水系二次電池用正極体、特にポリマー電解質を有する非水系二次電池用正極体の提供。

【解決手段】 少なくとも片側の表面に厚さ0.5~5μmの粗面化層を有し、該粗面化層と厚さ8~30μmの粗面化されていない部分とからなるアルミニウム箔を正極集電体とし、正極活性質と一体化させた非水系二次電池用正極体、特に特定のポリマー電解質を有する非水系二次電池用正極体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極活物質を集電体と一体化させてなる非水系二次電池用正極体において、前記集電体が、少なくとも片面を粗面化されたアルミニウム箔からなり、該アルミニウム箔が片面あたり $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚さの表面の粗面化層と $8 \sim 30 \mu\text{m}$ の厚さの粗面化されていない部分とからなることを特徴とする非水系二次電池用正極体。

【請求項2】アルミニウム箔がエッチングされた箔であり、かつアルミニウム箔の静電容量が $5 \sim 40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ である請求項1記載の非水系二次電池用正極体。

【請求項3】粗面化層の表面が、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の孔径を有する孔を 1cm^2 あたり $5 \times 10^7 \sim 3 \times 10^{10}$ 個有する海綿状の表面である請求項1又は2記載の非水系二次電池用正極体。

【請求項4】電解質として、有機ポリマーをマトリックスとし、リチウム塩の溶質とリチウム塩を溶解できる非水溶媒とからなる溶液を含有するポリマー電解質を含有する請求項1、2又は3記載の非水系二次電池用正極体。

【請求項5】ポリマー電解質のマトリックスが、2種以上の重合単位を含む共重合体であり、かつ該重合単位のうちの1種以上がフルオロオレフィンに基づく重合単位であって10重量%以上含まれる請求項4記載の非水系二次電池用正極体。

【請求項6】正極活物質とポリマー電解質との含有割合が、重量比で $1/2 \sim 2/1$ である請求項4又は5記載の非水系二次電池用正極体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水系二次電池用正極体、特にポリマー電解質を有する非水系二次電池用正極体に関する。

【0002】

【従来の技術】電極活物質としてアルカリ金属、アルカリ金属イオンを吸収、放出可能な材料を用いる電池が高エネルギー密度を有するものとして注目されており、なかでもリチウム二次電池は特にエネルギー密度が高いため、電子機器の電源として広く用いられつつある。

【0003】従来の液状の電解液を用いた二次電池は、例えば、正極活物質、導電材及びバインダに溶剤を加えて混合したスラリを、金属箔からなる集電体の表面に塗工して $50 \sim 100 \mu\text{m}$ の厚さの電極層を形成し、乾燥することによって集電体と一体化されたシート状の正極体を得る。負極体も同様にして得た後、シート状の正極体及び負極体を所要の寸法に切断し、間にセパレータのフィルムを挟んで捲回して素子とするか、又は正極と負極を間にセパレータのフィルムを挟んで多数交互に積層して素子とし、この素子を容器に収容して電解液を含浸させた後封口して電池としている。このような液状の電

解液を用いた二次電池は、充放電サイクル耐久性の向上が望まれている。

【0004】また、近年、一次電池及び二次電池に液状である電解液を用いることによって生じる漏液の対策、可燃性電解液の着火性低減対策、及び電池のフィルム状化による電子機器への組み込み性の向上とスペースの有効利用等の見地より、各種ポリマー電解質が提案されている（特表平8-507407）。

【0005】そのなかで、ポリエチレンオキシド系ポリマー電解質は電気化学的には安定であるが、有機電解液の溶媒の保持性が低い難点がある。三次元構造のポリアクリレート系ポリマー電解質は、溶媒の保持性はよいものの電気化学的に不安定で高電位の電池には適さない。

【0006】ポリフッ化ビニリデンからなるポリマー電解質は電気化学的に安定であり、フッ素原子を含むのでポリマーの耐熱性が高い特徴があるが、ポリマー電解質の温度を上げると電解液がポリマーによりにじみ出る。これに対し、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体を使用することによりこの問題を解決する試みもある。

【0007】さらに、従来のポリマー電解質使用リチウム二次電池は、大電流での充放電を行い難い欠点、充放電サイクル耐久性が劣る欠点があった。

【0008】一方、集電体については、酸化還元性を有する導電性高分子活物質との密着性を向上させるために、アルミニウム電解コンデンサの電極用アルミニウム電解箔を集電体とすることが提案されている（特開平8-298137）。

【0009】
【発明が解決しようとする課題】上記のアルミニウム電解コンデンサの電極用アルミニウム電解箔を集電体とし、フルオロオレフィンに基づく重合単位を含むポリマーをマトリックスとするポリマー電解質と正極活物質とからなる混合物を用いて正極体を構成した場合、平滑アルミニウム箔やサンドブラスト等で表面を粗面化したアルミニウム箔を集電体とする場合に比べて密着性は向上する。

【0010】しかし、得られた電極自体の強度は弱く、正極体の製造工程又は正極体/セパレータ/負極体の各シートの積層製造工程で破損が起こりやすく、またアルミニウム電解箔は高価である問題がある。電極の強度を確保するためには電解箔の厚さを厚くすればよいが、電極の軽量化と小型化を損なうとともに、アルミニウム電解箔の使用量が増大してさらに高コストとなる問題がある。

【0011】また、平均孔径 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の孔が $2 \sim 50000$ 個/ cm^2 存在し、かつ開口率が5%未満であるアルミニウム集電体を用いることも提案されている（特開平9-022699）が、孔の密度が不充分であるためポリマー電解質の集電体に対する密着力が不

足し、集電体の強度とポリマー電解質の集電体への接合力のバランスをとるのが難しく、さらなる改良が望まれていた。

【0012】そこで本発明は、これらの問題点を解決し、内部抵抗が小さく、充放電サイクルを繰り返しても電極材料が電極から脱落せず電池容量の減少や内部抵抗の増大がなく、低コストかつ充放電サイクル耐久性の高い非水系二次電池用の正極体を提供することを目的とする。

【0013】またさらに、ポリマー電解質を有する非水系二次電池用正極体として、特定の表面構造を有するアルミニウム箔と特定のポリマー電解質を組み合わせて採用することにより、電解質の保持性がよく、安定で、充放電サイクル耐久性が優れた非水系二次電池の正極体を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極活物質を集電体と一体化させてなる非水系二次電池用正極体において、前記集電体が、少なくとも片面を粗面化されたアルミニウム箔からなり、該アルミニウム箔が片面あたり $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚さの表面の粗面化層と $8 \sim 30 \mu\text{m}$ の厚さの粗面化されていない部分とからなることを特徴とする非水系二次電池用正極体を提供する。

【0015】本明細書においては、正極活物質、バインダ及び必要に応じて添加される導電材からなる正極を正極集電体と一体化させたものを正極体という。また、負極体についても同様の定義とする。

【0016】従来のアルミニウム電解コンデンサ用箔は、強度を維持しつつ高い容量を発現することが商品の基本命題である。一方、電池用集電体は活物質と集電体との接着力が強く、かつ集電体と一体化された電極の強度が強いことが必要とされており、アルミニウム電解コンデンサ用箔の基本命題とは異なる。したがって、アルミニウム電解コンデンサ用箔を電池用集電体に適用しても電池として良好な特性は得られない。そこで本発明者等はアルミニウム電解コンデンサ用箔とは切り離して新たな構造のアルミニウム箔について鋭意検討し、本発明を完成した。

【0017】本発明の正極集電体を形成するアルミニウム箔の静電容量は、 $5 \sim 40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ あることが好ましい。 $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 未満であると、正極活物質とポリマー電解質の混合物の集電体への密着強度が低下する。

【0018】 $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ を超えると、それ以上静電容量が大きくなてもバインダ又はポリマー電解質と正極活物質との混合物の集電体への密着強度はもはや向上しない。逆に集電体自体の機械的強度が低下するため、連続エッティングにより粗面化層を形成するときエッティング速度を遅くしなくてはならない。したがって、エッティングの効率が悪く、またエッティング液使用量が増加

するため副生塩化アルミニウムの量も増える。接合力、箔強度及びコストの観点より、特に $10 \sim 30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ が好ましい。

【0019】本発明において、アルミニウム箔の粗面化層の厚さは片面あたり $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ である。 $0.5 \mu\text{m}$ 未満では正極活物質との接合力が低下する。特にポリマー電解質を使用する場合、ポリマー層と集電体との接合が表面でのみ行われるため接合力の低下が著しい。また、 $5 \mu\text{m}$ 超では接合力のさらなる向上はみられず、電池の軽量化のためには強度を発現させている粗面化されていない部分の厚さを薄くせざるを得ない結果、アルミニウム箔の強度が低下する。

【0020】本発明におけるアルミニウム箔のエッティング方法としては、交流エッティング、直流エッティング、化学エッティングの3つの方法がある。そして、エッティング液組成、温度、時間、周波数、電流密度、多段エッティング手法等を適宜選択することにより、粗面化層の厚さ、粗面化層の静電容量を変えた種々の粗面化構造の箔を工業的に連続生産できる。

【0021】交流エッティングによる海綿状の面構造の形成については、例えばR. S. AlwittらによるJ. Electrochim. Soc., 128, 300~305 (1981)、又は福岡らによる住友軽金属技報205~212 (1993年)の詳細な記載に基づいて行うことができる。交流エッティングでは、周波数を高くしたりエッティング温度を高くすることにより、アルミニウム箔の表面の孔の孔径を小さくできる。

【0022】交流エッティングにより形成される海綿状の多孔構造からなる粗面化層、及びアルミニウム箔表面を(100)面が配向して大部分を占めている箔を用いて直流エッティングを行い、箔の厚さ方向に垂直に孔が形成されたいわゆるピット構造の層が、本発明における集電体アルミニウム箔の表面の粗面化層の代表的な構造である。

【0023】本発明における集電体アルミニウム箔の表面は、電子顕微鏡で2万倍で投影したとき、開口部の孔径は実質的に $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、孔径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である孔を 1cm^2 あたり $5 \times 10^7 \sim 3 \times 10^{10}$ 個有することが好ましい。特に立方体、球状又はその中間の形状を基本エッティング形状とすることが好ましく、海綿状の粗面化構造であることが好ましい。エッティングによって形成された微細な孔による全表面積が静電容量を反映するが、孔径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満であるとバインダが細孔内部に入りにくくなってしまって集電体と正極活物質との接合力が低下する。特にポリマー電解質を使用してポリマー電解質にバインダの機能を持たせる場合、その低下が著しい。

【0024】実質的な孔径が $0.5 \mu\text{m}$ 超であるとアルミニウム箔の強度が低下し、また強度を確保するために孔の数を減らす必要があり、接合力が低下するので好

ましくない。特には孔径は $0.08\sim0.3\mu\text{m}$ であることが好ましい。ただし、本明細書における孔径とは、顕微鏡で2万倍で観察したときに基本エッティング構造を有する孔の最長の径を示すものとする。

【0025】本発明によるアルミニウム集電体箔の海綿状のエッティング孔はこのように微細であり、孔の密度はエッティング孔同士が合体していないものとみなすと、電子顕微鏡で2万倍で観察したときに、表面の孔による開口率が20%以上であることが好ましい。孔による開口率が20%未満であると、バインダと集電体箔との接合面積が少なくなるので所望の接合力が得られない。特にポリマー電解質を使用してポリマー電解質にバインダの機能を持たせる場合、接合力が非常に弱い。

【0026】また、上記の孔径 $0.05\sim0.5\mu\text{m}$ の孔は、箔表面の投影面積 1cm^2 あたり 5×10^7 個未満であると接合力が不充分である。 3×10^{10} 個超であると粗面化層自体の強度が低下し、特にポリマー電解質を使用する場合は、ポリマー電解質が粗面化層の凹部に侵入して粗面化層と一体化して形成される複合層とアルミニウム箔の粗面化されていない部分との界面で剥離しやすくなるので好ましくない。より好ましくは $5\times10^8\sim1.5\times10^{10}$ 個である。

【0027】本発明では、アルミニウム集電体箔の粗面化されていない部分の厚さは $8\sim30\mu\text{m}$ である。アルミニウム集電体箔の片面のみに正極活物質を含む層を設ける場合は、粗面化層は正極活物質層とアルミニウム箔の接合部となるアルミニウム箔の片面のみに設けてよいが、アルミニウム箔に連続的に高速かつ安価に粗面化層を設ける場合は、箔の両面に粗面化層を設けてよい。

【0028】粗面化されていない部分の厚さが $8\mu\text{m}$ 未満であると箔の強度が不足し、正極活物質と集電体との接合時又は正極体とセパレータと負極体を連続的に積層する工程で破損しやすくなる。 $30\mu\text{m}$ を超えると電極体の重量や体積が増加し、電池の軽量化、小型化の要求に対応しがたくなる。

【0029】本発明におけるアルミニウム集電体箔の機械的破断強度は、正極活物質と集電体との接合及び該集電体を有する正極体を有する電池の製造を容易にするために、箔幅 1cm あたり 1.0kg 以上であることが好ましい。特に 1.5kg 以上が好ましい。また、強度を高めるにはアルミニウム箔の粗面化されていない部分の厚さを厚くせざるを得ず、電極の重量と体積が増加するので、箔幅 1cm あたり 2.5kg 以下が選択される。

【0030】本発明による正極体を有し、液状の電解質を有する非水系二次電池は、正極活物質を集電体に接着させるために使用されるバインダが強固に集電体に接着することにより、充放電サイクル耐久性に優れる。

【0031】本発明の正極体は、特にポリマー電解質を有する非水系二次電池に適用すると充放電サイクル耐久

性の向上効果が大きい。ポリマー電解質を有する非水系二次電池の場合、ポリマー電解質が電極に含有され、電解質の機能と同時にバインダの機能も有するが、ポリマー電解質は溶媒を含有して膨潤しているため、上記の電解液系の電極に含まれるバインダに比べ集電体との密着力が弱い。ところが本発明の正極体の場合、アルミニウム集電体箔の表面の凹部にポリマー電解質が入り込むことにより正極活物質とポリマー電解質とを集電体と強く密着させることができる。

10 【0032】本発明において、非水系二次電池用正極がポリマー電解質を有する場合、ポリマー電解質は有機ポリマーをマトリックスとし、リチウム塩の溶質とリチウム塩を溶解できる非水溶媒とからなる溶液を含有する。ポリマーのマトリックスである有機ポリマーは、2種以上の重合単位を含む共重合体であり、かつ該重合単位のうちの1種以上がフルオロオレフィンに基づく重合単位であって10重量%以上含まれると、電気化学的安定性が高く、高電圧で安定して作動できる二次電池が得られるので特に好ましい。

20 【0033】フルオロオレフィンに基づく重合単位を含む共重合体を重合によって得るための原料のフルオロオレフィンとしては種々のものが使用できるが、他の単量体との共重合性に優れ、ポリマーの強度が高い点で、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン又はヘキサフルオロプロピレンが好ましい。本発明におけるポリマー電解質のマトリックスの共重合体は、上記4種のフルオロオレフィンのうちの2種以上を共重合させた共重合体であっても、上記4種のフルオロオレフィンのうちの1種以上と他の単量体とを

30 共重合させた共重合体であっても好ましく使用できる。

【0034】また、上記4種のフルオロオレフィンと共に重合させる他の単量体としては、例えばヘキサフルオロアセトン、ペーフルオロ(メチルビニルエーテル)、ペーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ピバリン酸ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシリルビニルエーテル、エチルアリルエーテル、シクロヘキシリルアリルエーテル、ノルボルナジエン、クロトン酸及びそのエステル、アクリル酸及びそのアルキルエステル、メタクリル酸及びそのアルキルエステル、ビニレンカーボネート等が挙げられる。

40 【0035】また、上記4種のフルオロオレフィンとともに、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、(ペーフルオロブチル)エチレン、(ペーフルオロオクチル)プロピレン等のフルオロオレフィンを併用することも好ましい。

【0036】ポリマー電解質のマトリックスは具体的には、電気化学的安定性、ポリマー電解質としたときの電気伝導度、集電体との密着性、強度の観点より、フッ化

ビニリデン／パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン／クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体等が好ましい。特にフッ化ビニリデン／パーフルオロビニルエーテル共重合体が上記特性が優れているので好ましい。ただし、本明細書において、A／B共重合体とは、Aに基づく重合単位とBに基づく重合単位とからなる共重合体を意味するものとする。

【0037】本発明におけるポリマー電解質のマトリックスを形成するポリマー中のフルオロオレフィンに基づく重合単位の含有割合は10重量%以上であることが好ましい。10重量%より少ないとポリマー電解質の柔軟性が高くなりすぎ、強度が低下する傾向にある。特に強度の高いポリマー電解質を得るためにには60重量%以上であることがより好ましい。

【0038】また、1種類のフルオロオレフィンに基づく重合単位は、97重量%以下であることが好ましく、より好ましくは95重量%以下である。97重量%より多いとポリマーの結晶性が高くなり、柔軟性が低下して成形加工性が低下したり、リチウム塩溶液がマトリックス中に侵入しにくくなったり、ポリマー電解質の電気伝導度が低くなる。

【0039】ポリマー電解質のマトリックスを形成するポリマーは、ポリマー電解質の充放電時の体積変化防止、機械的強度向上の見地より必要に応じて架橋されることが好ましい。

【0040】ポリマー電解質のマトリックスを形成するポリマーの分子量は1万～100万が好ましい。分子量が100万を超えると、溶解粘度が著しく高くなりリチウム塩溶液との均一混合が困難となったり、リチウム塩溶液の保持量が少なくなつてポリマー電解質の電気伝導度が低下するので好ましくない。一方、1万未満であると、ポリマー電解質の機械的強度が著しく低下するので好ましくない。特に好ましくは3万～50万が採用される。

【0041】また、正極中の正極活物質／ポリマー電解質の重量比は1/2～2/1であることが好ましい。重量比が1/2未満であると、電池の容量が低下する。2/1を超えると、集電体への接着力の低下や活物質同士の接着力が低下する。より好ましくは2/3～3/2である。

【0042】本発明において、フルオロオレフィンに基づく重合単位のポリマー中の含有割合、他の成分の含有割合、ポリマーの分子量等は、フィルムを形成するための有機溶媒へのマトリックスの溶解性又は分散性、マトリックスのリチウム塩溶液との混和性及びリチウム塩溶液の保持性、ポリマー電解質の集電体金属への接着性、強度、成形性、ハンドリング性、マトリックスの入手の容易性等により適宜選定できる。

【0043】本発明におけるポリマー電解質が含有する電解質溶液の非水溶媒としては、炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等が例示される。鎖状炭酸エステルとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

【0044】本発明では上記炭酸エステルを単独で又は10種以上を混合して使用できる。他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。

【0045】本発明で使用される電解質としては、 C_1O_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。

【0046】本発明における電解質溶液は、前記電解質を前記溶媒に0.2～2.0mol/lの濃度で溶解しているのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、ポリマー電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5～1.5mol/lが選定される。

【0047】本発明では、マトリックス中に前記リチウム塩溶液が均一に分布したポリマー電解質と正極活物質の混合物を正極集電体と一体化させて正極体として使用するが、ポリマー電解質中のリチウム塩溶液の含有量は30～90重量%が好ましい。30重量%未満であると電気伝導度が低くなるので好ましくない。90重量%を超えるとポリマー電解質が固体状態を保てなくなるので好ましくない。特に好ましくは40～80重量%が採用される。

【0048】本発明の正極体は種々の方法で作製できる。電解液系の非水系二次電池に適用する場合は例えばバインダを有機溶媒に溶解又は均一に分散させ、さらに正極活物質を分散させスラリとする。このスラリを集電体上にバーコータ又はドクターブレードによる塗布、キャスト又はスピンドルコートした後、乾燥して有機溶媒を除去して正極体とする。

【0049】また、ポリマー電解質を有する非水系二次電池の場合は、例えば、ポリマー電解質のマトリックスを形成するポリマーを有機溶媒に溶解又は均一に分散させ、リチウム塩を溶媒に溶解させた溶液と混合する（以下、この混合液をポリマー電解質形成用混合液ともいう）。この混合液をさらに正極活物質と混合してスラリとし、集電体上にバーコータ又はドクターブレードによる塗布、キャスト又はスピンドルコートした後、乾燥して主として前記ポリマーを溶解又は分散させた有機溶媒を除

去し、ポリマー電解質と正極活物質からなる混合物を正極集電体と一体化させた正極フィルムを得る。乾燥時にリチウム塩溶液に用いた溶媒が一部蒸発する場合は、該フィルムに新たにその溶媒を含浸させるか又はフィルムをその溶媒蒸気に暴露して所望の組成にする。

【0050】前記ポリマーを溶解又は分散させる有機溶媒としては、テトラヒドロフラン（以下、THFといふ）、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、N-メチルピロリドン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルカルボネート、酢酸エチル、酢酸ブチル等が使用できるが、乾燥により選択的にこの有機溶媒を除去するため、THF、アセトン等の沸点100°C以下の揮発性の有機溶媒が好ましい。

【0051】本発明における正極活物質はリチウムイオンを吸収、放出可能な物質である。例えば、周期表4族のTi、Zr、Hf、5族のV、Nb、Ta、6族のCr、Mo、W、7族のMn、8族のFe、Ru、9族のCo、10族のNi、11族のCu、12族のZn、Cd、13族のAl、Ga、In、14族のSn、Pb、15族のSb、Bi及び16族のTe等の金属を主成分とする酸化物及び複合酸化物、硫化物等のカルコゲン化物、オキシハロゲン化物、前記金属とリチウムとの複合酸化物等が使用できる。

【0052】正極活物質に使用するリチウム含有化合物としては、特にリチウムとマンガンの複合酸化物、リチウムとコバルトの複合酸化物、リチウムとニッケルの複合酸化物が好ましい。これら正極活物質の粒径は、正極スラリの安定化や電極層自体の強度を発現させるために30μm以下が好ましい。

【0053】正極活物質自体の導電性が不足する場合は、正極活物質に導電材を添加してもよい。なお導電材としては、好ましくは導電性が良好な天然黒鉛又は高度に黒鉛化した人造黒鉛が使用される。また、導電性を保持しつつ電解質の吸収性を向上させるため1～5重量%のカーボンブラックを添加することもできる。これらの導電材の粒径は5μm以下が好ましい。

【0054】また、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアセン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、又はそれらの共重合体等の導電性高分子材料も併用してもよい。

【0055】本発明の正極体を有する非水系二次電池においては、負極及び/又は正極にリチウムを含有させる。一般的には正極活物質の合成時に正極活物質をリチウム含有化合物とする。また、電池組立前に負極に化学的又は電気化学的方法でリチウムを含有させたり、電池組立時にリチウム金属を負極及び/又は正極に接触させて組み込むといった方法でリチウムを含有させることもできる。

【0056】本発明の正極体を有する非水系二次電池における負極活物質は、リチウムイオンを吸収、放出可能

な材料である。これらの負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

【0057】炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壤黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。これら負極活物質の粒径は負極スラリの安定化や電極自体の強度を発現させるためには30μm以下が好ましい。

【0058】本発明の正極体を有する非水系二次電池における負極体は、前記負極活物質と負極集電体を用い、正極体と同様にして作製できる。

【0059】本発明の正極体を有する非水系二次電池においてポリマー電解質を有する非水系二次電池のセパレータは、例えば次のようにして形成する。すなわち、ポリマー電解質形成用混合液をスラリ状とし、ガラス板上にバーコータ又はドクターブレードによる塗布、キャスト又はスピンドルコートした後、乾燥して主として前記ポリマーを溶解又は分散させた有機溶媒を除去し、これをガラス板から剥離し、ポリマー電解質からなるフィルムを得てセパレータとする。乾燥時にリチウム塩溶液の溶媒が一部蒸発する場合は、セパレータフィルムに新たにその溶媒を含浸させるか又はセパレータフィルムをその溶媒蒸気に暴露して所望の組成にする。

【0060】また、多孔質ポリプロピレン、多孔質ポリテトラフルオロエチレン、不織布、高分子織布、網等を補強体とし、ポリマー電解質を担持してセパレータとすると強度を向上できるので好ましい。

【0061】正極、セパレータ又は負極に使用するポリマー電解質のマトリックスは同じ組成であってもよいが、ポリマーの耐酸化性、耐還元性を考慮し、必要に応じて組成を異ならせてよい。

【0062】本発明の正極体を有するリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

【0063】

【実施例】以下に実施例（例1、2）及び比較例（例3、4）により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0064】【例1】内容積1Lの搅拌機付きステンレス製オートクレーブを用い、イオン交換水を540g、tert-ブタノールを59.4g、sec-ブタノールを0.6g、Cs₂F₁₇CO₂NH₄を6g、Na₂HPO₄・12H₂Oを12g、過硫酸アンモニウムを6g、FeSO₄・7H₂Oを0.009g、EDTA・2H₂O（エチレンジアミン四酢酸二水物）を11g、

$\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2$ $\text{CF}_2 \text{CF}_3$ を 40.5 g 添加し、気相を窒素で置換後、フッ化ビニリデン 99.8 g を仕込んだ。25°Cに昇温した後、 $\text{CH}_2\text{OH}\text{SO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ロンガリット) の 1 重量%水溶液を 21 ml/h の速度で添加して重合反応を行った。反応の進行とともに圧力が低下するので 23 気圧の圧力を維持するようにフッ化ビニリデンを仕込んだ。5 時間後気相をバージして重合を停止し、濃度 30 重量%のエマルジョンを得た。

【0065】凝集、洗浄、乾燥し、フッ化ビニリデン/ $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2$ $\text{CF}_2 \text{CF}_3$ 共重合体を回収した。この共重合体の組成は、フッ化ビニリデン/ $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2$ $\text{CF}_2 \text{CF}_3 = 89/11$ (重量比) で、THF を溶媒とした極限粘度は 1.4 dl/g であった。

【0066】アルゴン雰囲気中で、この共重合体 10 重量部を THF 32 重量部に攪拌しながら加温して溶解させた。これを溶液 1 とする。次にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比で 1/1 に混合した溶媒に LiPF_6 を 1 mol/l の濃度でアルゴン雰囲気中で溶解した。これを溶液 2 とする。

【0067】21 重量部の溶液 1 に 5 重量部の溶液 2 を加え、60°Cに加熱し攪拌した。この溶液をガラス板上にバーコータにて塗布し、40°Cで 1 時間乾燥してアセトンを除去し、厚さ 100 μm の透明なポリマー電解質フィルムを得た。このフィルムの組成は、前記共重合体、エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート混合溶媒、 LiPF_6 が重量比で 48/46/6 であった。

【0068】このフィルムをガラス基板より剥離し、交流インピーダンス法により電気伝導度を 25°C、アルゴン雰囲気中で測定した。電気伝導度は $4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0069】次に正極集電体を以下のようにして作製した。アルミニウム純度 99.8 重量%以上でありかつ銅の含量が 0.05 重量%未満であり、厚さ 20 μm、幅 7 cm、長さ 10 cm のアルミニウム箔を用い、塩酸 10 重量% / リン酸 1 重量% / 硝酸 4 重量% / 硫酸 0.1 重量% からなる混合水溶液をエッチング電解液として、1 段目は電流密度 0.4 A/cm² で 45°C にて 35 Hz、2 段目は 0.3 A/cm² で 25°C にて 25 Hz の交流 2 段エッチングを行い、両面を粗面化したアルミニウム箔を得た。

【0070】得られた箔は、厚さ 19 μm で、粗面化層の厚さは両面とも同じであり、それぞれ 2.5 μm であった。2 万倍で電子顕微鏡観察をしたところ、海綿状エッチング孔が平均孔径 0.1 μm であり、1 cm²あたりに存在する孔が約 8×10^9 個であり、引っ張り破断強度が箔幅 1 cm あたり 1.6 kg かつ静電容量が 3.3 F/cm² であった。

【0071】正極活物質として粒径 5 μm の LiCOO 粉末を 11 重量部、導電材として粒径 0.01 μm 以下のアセチレンブラックを 1.5 重量部、上記共重合体を 6 重量部、溶液 2 を 11 重量部及び THF 70 重量部をアルゴン雰囲気中で混合し、攪拌しながら加温してスラリを得た。このスラリを上記のアルミニウム箔にバーコータにて塗布、乾燥し、正極を得た。この正極集電体と正極活物質とポリマー電解質からなる正極体は、180 度折り曲げても剥離等の異常は認められなかった。

【0072】負極活物質としてメソフェーズカーボンファイバ粉末 (平均直径 8 μm、平均長さ 50 μm、(0.02) 面間隔 0.336 nm) 12 重量部、上記共重合体 6 重量部、溶液 2 を 11 重量部、及び THF 70 重量部をアルゴン雰囲気中で混合し、攪拌しながら加温してスラリを得た。このスラリを厚さ 20 μm で表面をサンドブラストした銅箔にバーコータにて塗布、乾燥し、負極体を得た。

【0073】上記ポリマー電解質フィルムを 1.5 cm 角に成形し、これを介して有効電極面積 1 cm × 1 cm の正極体と負極体を対向させ、厚さ 1.5 mm で 3 cm 角の 2 枚のポリテトラフルオロエチレン背板で挟み締め付け、その外側を外装フィルムで覆うことによりリチウムイオン二次電池素子を組み立てた。この操作もすべてアルゴン雰囲気中で行った。

【0074】充放電条件は、0.5 C の定電流で、充電電圧は 4.2 V まで、放電電圧は 2.5 V までの電位規制で充放電サイクル試験を行った。その結果、500 サイクル後の容量維持率は 93% であった。

【0075】【例 2】負極として厚さ 100 μm のリチウム/アルミニウム合金箔を用いた以外は例 1 と同様にしてリチウム二次電池素子を組み立て、例 1 と同様に充放電サイクル試験を行った。500 サイクル後の容量維持率は 90% であった。

【0076】【例 3】例 1 におけるアルミニウムエッチングの電解条件すなわち、周波数、電流密度、温度、電解時間等を変更し、厚さ 19 μm、粗面化層を両面に有し片側の厚さが 6 μm であり、2 万倍の電子顕微鏡観察により測定される海綿状エッチング孔の平均孔径が 0.08 μm、1 cm²あたりに存在する孔の数が約 4×10^{10} 個であり、粗面化されていない部分が 7 μm であるアルミニウム箔集電体を得た。この箔の引っ張り破断強度は箔幅 1 cm あたり 0.8 kg であり、静電容量は 1.50 F/cm² であった。例 1 と同様に正極体を作製したところ、正極体のハンドリング中に正極体が切断し、使用に耐えなかつた。

【0077】【例 4】厚さ 30 μm のアルミニウム箔を 600 のサンドペーパーにて機械的に粗面化したものと正極集電体に用いた以外は、例 1 と同様にして正極体を作製した。粗面化された集電体の表面には、深さ 7 μm、幅 4 ~ 15 μm の線状溝が形成されていた。正極体

は、平坦に置いた状態では異常はなかったが、90度折り曲げた時点で集電体より剥離した。この正極体を用いて例1と同様にポリマー電池を作製し充放電サイクルテストを行ったところ、50サイクル後の容量維持率は50%であった。

【0078】また、厚さ20μmのアルミニウム箔に同様にして深さ7μm、幅4~15μmの線状溝を形成し、例1と同様にして正極体を作製したところ、正極体の強度が弱く、電池を作製できなかった。

【0079】

* 【発明の効果】本発明の非水系二次電池用正極体は、正極活性物質及びバインダと集電体との密着力が強いため充放電サイクル特性が優れる。特に、ポリマー電解質を有する非水系二次電池の場合、溶媒を含有して膨潤したポリマー電解質がバインダの機能も有するため電解液系の電池に比べ正極活性物質と集電体との密着力が弱いことが問題になっているが、本発明の正極体を用いれば正極活性物質及びポリマー電解質と集電体との密着力が強く、サイクル特性が優れたポリマー電解質使用二次電池が得られる。

フロントページの続き

(72) 発明者 神谷 浩樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 田村 正之

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内